

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—62150

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 123/00
143/825

識別記号

庁内整理番号
7142—4H
7162—4H

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ ヒドラジノイミノ酢酸エステル類の製法

⑯ 特 願 昭56—159500

⑰ 出 願 昭56(1981)10月8日

⑱ 発 明 者 福井喜代志

市原市五井南海岸8番の1字部

興産株式会社高分子研究所内

⑲ 発 明 者 松尾文雄

市原市五井南海岸8番の1字部

興産株式会社高分子研究所内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社

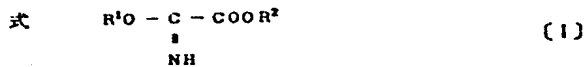
宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称


ヒドラジノイミノ酢酸エステル類の製法

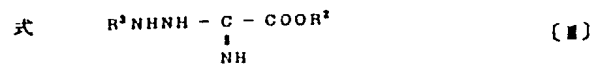
2. 特許請求の範囲



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基を示す。)で表わされるアルコキシイミノ酢酸エステルと、



(式中、 R^3 は  (R^4 は炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子またはスルホ基を示し、 n は0, 1, 2または3である。)で表わされる基、炭素数1～5の脂肪族アシル基、ベンゾイル基またはベンゼンスルホニル基を示す。)で表わされるヒドラジン類を反応させることを特徴とする



(式中、 R^2 および R^3 は、それぞれ、前記と同じ意味を有する。)で表わされるヒドラジノイミノ酢

酸エステル類の製法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ヒドラジノイミノ酢酸エステル類の新規な製法に関する。

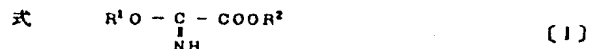
ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー、38、1437(1973)には、チオオキサミド酸エチルおよびトリエチルオキソニウムテトラフルオロボレータの反応生成物とアセチルヒドラジンとを、トリエチルアミンの存在下に反応させると、(2-アセチルヒドラジノ)イミノ酢酸エチルが77%の収率で得られることが記載されている。この方法は、副生成物としてエチルメルカプタンを生成し、その脱臭には複雑な装置を必要とする。

ナエコスロバキア特許第175,118号明細書には、チオオキサミド酸エチルとホルミルヒドラジンを、50～60℃で反応させて、(2-ホルミルヒドラジノ)イミノ酢酸エチルを製造する方法が開示されている。この方法もまた、副生成物として、硫化水素を生成し、その脱臭には複雑な装

置を必要とする。


この発明の目的は、ヒドラジノイミノ酢酸エチルを収率よく得ることのできる新規な製法を提供することにある。この発明の他の目的は、脱臭のための複雑な反応装置を必要とする副生成物の生成なしに、ヒドラジノイミノ酢酸エチルを効率的に製造する方法を提供することにある。

この発明は、



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、炭素数1~4のアルキル基を示す。) で表わされるアルコキシイミノ酢酸エステルと、



(式中、 R^3 は  R^3 (R^3 は炭素数1~4のアルキル基、ハロゲン原子またはスルホ基を示し、 n は0、1、2または3である。) で表わされる基、炭素数1~5の脂肪族アシル基、ベンゾイル基またはベンゼンスルホニル基を示す。) で表わされるヒドラジン類を反応させることを特徴とす

酢酸ブチルなどが挙げられる。

式(1)で表わされるヒドラジン類の具体例としては、フェニルヒドラジン、トリルヒドラジン、クロロフェニルヒドラジン、ジクロロフェニルヒドラジン、クロロトリルヒドラジン、スルホフェニルヒドラジン、アセチルヒドラジン、プロピオニルヒドラジン、ブチルヒドラジン、バレルヒドラジン、ベンゾイルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジンなどが挙げられる。

ヒドラジン類の使用量は、通常、アルコキシイミノ酢酸エステル1モル当り約1モルである。

反応は反応溶媒の存在下に行なわれる。反応溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素、塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、エチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類およ

る



(式中、 R^2 および R^3 は、それぞれ、前記と同じ意味を有する。) で表わされるヒドラジノイミノ酢酸エステル類の製法である。

この発明によれば、副生物として式 R^1OH で示されるアルコールが生成するだけであり、公知法におけるような悪臭の化合物を副生することがなく、さらにヒドラジノイミノ酢酸エステルが高い収率で得られるという優れた効果が奏される。

この発明で得られるヒドラジノイミノ酢酸エステル類は、医薬、農薬、さらにはこれらの中間体として有用である。

式(1)で表わされるアルコキシイミノ酢酸エステルの具体例としては、メトキシイミノ酢酸メチル、メトキシイミノ酢酸エチル、メトキシイミノ酢酸ブチル、エトキシイミノ酢酸メチル、エトキシイミノ酢酸エチル、エトキシイミノ酢酸ブチル、プロポキシイミノ酢酸プロピル、ブトキシイミノ

び水が挙げられる。

反応温度について特に制限はないが、一般には0~100℃の範囲の温度が採用される。反応時間は、ヒドラジン類の種類、反応温度によって異なるが、通常1~3日である。

反応によって生成する式(3)で表わされるヒドラジノイミノ酢酸エステル類は、公知の単離方法により、反応生成混合物から単離することができる。

式(3)で表わされるヒドラジノイミノ酢酸エステルの具体例としては、イミノ(2-フェニルヒドラジノ)酢酸エチル、イミノ(2-トリルヒドラジノ)酢酸ブチル、(2-(クロロフェニル)ヒドラジノ)イミノ酢酸エチル、(2-(ジクロロフェニル)ヒドラジノ)イミノ酢酸メチル、(2-(クロロトリル)ヒドラジノ)イミノ酢酸エチル、イミノ(2-(スルホフェニル)ヒドラジノ)酢酸エチル、(2-ホルミルヒドラジノ)イミノ酢酸エチル、(2-アセチルヒドラジノ)イミノ酢酸エチル、イミノ(2-プロピオニルヒド

ラジノ) 酢酸エチル, (2-ブチリルヒドラジノ) イミノ酢酸プロピル, イミノ(2-パレリルヒドラジノ) 酢酸エチル, (2-ベンゾイルヒドラジノ) イミノ酢酸エチル, (2-ベンゼンスルホンヒドラジノ) イミノ酢酸エチルなどが挙げられる。

つぎに実施例を示す。実施例において、ヒドラジノイミノ酢酸エステル類の収率は、使用したヒドラジン類基準の収率である。

実施例 1

エトキシイミノ酢酸エチル 2.9 g を含む水 50 ml に、室温でフェニルヒドラジン 2.16 g を加えた。混合物を室温で攪拌しながら、17 時間反応させた。

反応後、得られた反応生成混合物を濾過して、(2-フェニルヒドラジノ) イミノ酢酸エチルの結晶 3.45 g (収率: 83%) を得た。これをベンゼンで再結晶して、融点 134~135℃ の黄色微針状結晶を得た。その元素分析値をつぎに示す。

反応後、得られた反応生成混合物を、濾過した。濾過して得た結晶を水 20 ml で洗い、(2-(p-クロロフェニル)ヒドラジノ) イミノ酢酸エチルの結晶 3.57 g (収率: 74%) を得た。これをエタノールで再結晶して、融点 161℃ の黄色プリズム状結晶を得た。その元素分析値をつぎに示す。

	C	H	N	Cl
分析値	49.66	5.05	17.60	14.67
計算値	49.70	5.00	17.39	14.67

($C_{10}H_{12}ClN_3O_2$ として)

濾液を減圧下に減縮し、残渣に水 30 ml を加えて濾過し、さらに(2-(p-クロロフェニル)ヒドラジノ) イミノ酢酸エチルの結晶 0.89 g (収率: 18%) を得た。

実施例 4

0.5 規定の水酸化ナトリウムの水溶液 40 ml に、室温で p-ヒドラジノベンゼンスルホン酸 1.88 g を加え、ついでエトキシイミノ酢酸エチル 3.32 g を加えた。混合物を室温で攪拌しながら、1 日

	C	H	N
分析値	58.06	6.31	20.52
計算値	57.96	6.32	20.28

($C_{10}H_{13}N_3O_2$ として)

実施例 2

エトキシイミノ酢酸エチル 2.90 g を含むエタノール 40 ml に、室温でフェニルヒドラジン 2.16 g を含むエタノール 10 ml を滴下した後、混合物を室温で攪拌しながら、1 日反応させた。

反応後、得られた反応生成混合物を、減圧下に濃縮した。残渣にイソプロピルエーテル 20 ml を加えて、(2-フェニルヒドラジノ) イミノ酢酸エチルの結晶 3.53 g (収率: 85%) を得た。

実施例 3

水酸化カリウム 20 ミリモルを含むエタノール 40 ml に、p-クロロフェニルヒドラジンの塩酸塩 3.58 g を加えて得た p-クロロフェニルヒドラジン 20 ミリモルを含むエタノールに、室温でエトキシイミノ酢酸エチル 3.32 g を加えた。混合物を室温で攪拌しながら、1 日反応させた。

反応させた。

反応後、得られた反応生成混合物に、2 規定の塩酸 10 ml を加えて濾過し、(2-(p-スルホフェニル)ヒドラジノ) イミノ酢酸エチルの結晶 4.20 g (収率: 73%) を得た。これを水で再結晶して、分解点 228~231℃ の無色花弁状結晶を得た。その元素分析値をつぎに示す。

	C	H	N
分析値	41.25	4.53	14.51
計算値	41.81	4.53	14.63

($C_{10}H_{13}N_3O_3S$ として)

実施例 5

エトキシイミノ酢酸エチル 3.28 g を含むエタノール 30 ml に、室温でアセチルヒドラジン 1.67 g を加えた。混合物を室温で攪拌しながら、1 日反応させた。

反応後、得られた反応生成混合物を、濾過して、(2-アセチルヒドラジノ) イミノ酢酸エチルの結晶 3.31 g (収率: 85%) を得た。これをエタノールで再結晶して、融点 209~210℃ の

無色結晶を得た。その元素分析値をつぎに示す。

	C	H	N
分析値	41.90	6.24	24.56
計算値	41.62	6.40	24.27

($C_8H_{11}N_3O_3$ として)

実施例 6

エトキシイミノ酢酸エチル 3.32 g を含むエタノール 30 ml に、室温でベンゾイルヒドラジン 2.72 g を加えた後、混合物を室温で攪拌しながら、1日反応させた。

反応後、得られた反応生成混合物を濾過して、(2-ベンゾイルヒドラジノ)イミノ酢酸エチルの結晶 4.64 g (収率: 99%, 分解点 225℃) を得た。この元素分析値をつぎに示す。

	C	H	N
分析値	56.19	5.64	17.85
計算値	56.16	5.57	17.86

($C_{11}H_{13}N_3O_3$ として)

実施例 7

エトキシイミノ酢酸エチル 1.66 g を含むエタ

ノール 30 ml に、室温でベンゼンスルホニルヒドラジン 1.72 g を加えた後、混合物を室温で攪拌しながら、1日反応させた。

反応後、得られた反応生成混合物を濾過して、(2-ベンゼンスルホニルヒドラジノ)イミノ酢酸エチルの結晶 2.56 g (収率: 94%) を得た。これをエタノールで再結晶して、分解点 185 ~ 186℃の無色針状結晶を得た。

	C	H	N
分析値	44.62	4.78	15.53
計算値	44.27	4.83	15.49

($C_{10}H_{13}N_3O_4S$ として)

特許出願人 宇部興産株式会社